1re classe
Q 30 904 (1868) (7)
DIDELOT

P 30904_1868
(7)

SYNTHÈSES
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,

le jeudi 23 juillet 1868,

Pour obtenir le diplôme de

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

J. N. DIDELOT

Bacholier ès lettres, Bachelier ès sciences

Né à Is-sur-Tille (Côte-d'Or)



DU SOUFRE



PARIS.

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1868

55

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
Chatin, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. Bussy		Chimie inorganique.
Berthelot		Chimie organique.
Lecanu	}	Pharmacie.
Chevallier	}	Pharmacie.
Chatin		Botanique.
A. Milne Edwards		Zoologie.
N.		Toxicologie.
Buignet		Physique.
Planchon		Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Regnauld.
Bouchardat.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MA BELLE-MÈRE.

A MON ONCLE.

A MA SOEUR, A MON BEAU-FRÈRE.

A MES AMIS.

A M. ET MADAME TROUILLET,

Témoignage de reconnaissance et d'affection.

PRÉPARATIONS

ACONIT.

I. *Extr. d'aconit avec le suc.*

Feuilles fraîches d'aconit	1000

II. *Extrait alcoolique d'aconit.*

Feuilles sèches d'aconit	500
Alcool à 60°	3000

III. *Emplâtre d'aconit.*

Extr. alcool. d'aconit.	90
Résine élémi purifiée	20
Cire blanche	10

IV. *Alcoolature d'aconit.*

Feuilles récentes d'aconit.	500
Alcool à 90°	500

V. *Sirop d'aconit.*

Alcoolature d'aconit	50
Sirop de sucre	450

SOUFRE. — SULFURES.

I. Fleurs de soufre du commerce.	250

II. *Soufre précipité.*

Fleurs de soufre	100
Chaux éteinte	300
Acide chlorhydrique	500

III. *Iodure de soufre.*

Iode	40
Soufre	10

IV. *Monosulfure de sodium cristallisé.*

Soude caustique liquide à 1.33.	200

V. *Quintisulfure de sodium en solution.*

Monosulfure de sodium cristallisé	125
Fleurs de soufre	65

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

DU SOUFRE.

La nature nous présente le soufre sous trois états : cristallisé, amorphe et pulvérulent.

Formé primitivement d'un octaèdre aigu à base rhombe, dont les angles entre les plans d'un même sommet sont de 106° 38′ et de 84° 58′, l'inclinaison des faces d'un des sommets sur l'autre étant de 143° 17′, le soufre cristallisé présente des formes secondaires dans lesquelles la forme primitive n'est que légèrement modifiée (*cunéiforme*, *basé*, *unitaire*, *prismé*, *dioctaèdre*, etc.); nous verrons plus loin qu'outre ces différentes formes dérivant du même système, le soufre, suivant la manière dont il a été traité, offre des particularités très-remarquables au point de vue cristallographique.

Le soufre amorphe est généralement sous forme de nodules dont l'origine semble tout ignée, et dont la couleur varie du jaune verdâtre clair au jaune rougeâtre ; cette dernière coloration est due soit à du sulfure rouge d'arsenic, soit à du sélénium.

Enfin, le soufre pulvérulent, sous l'apparence d'une poussière jaune clair, se rencontre fréquemment au milieu des lignites, dans les marnes argileuses, dans le voisinage des sources chargées d'hydrogène sulfuré, et surtout aux environs des volcans.

Le soufre était une des parties constituantes de l'atmosphère qui entourait notre globe lors de son état igné primitif. La croûte terrestre se solidifiant par suite de son mouvement dans l'espace, les métaux et les minéraux volatilisés se condensèrent sur les surfaces refroidies, et se superposèrent suivant l'ordre de leur point de volatilisation. Le soufre natif n'occupe cependant pas de gîtes spéciaux, ou pour parler plus exactement, nous le trouvons disséminé un peu partout, car à part les terrains granitiques et intermédiaires où il est rare, nous voyons les couches calcaires et marneuses du globe en fournir de grandes quantités; les terrains tertiaires apportent aussi leur contingent à l'industrie soufrière, mais les principaux gîtes exploités sont ceux que l'on nomme *solfatares*, cratères d'anciens volcans à demi éteints, à l'entrée desquels s'accumulent sans cesse des masses de soufre pulvérulent, soit sublimé des couches sulfurifères sous-jacentes par l'effet de la chaleur centrale, soit que, suivant les suppositions de certains auteurs, l'hydrogène sulfuré qui se dégage constamment se décompose au contact de l'air en soufre qui se dépose et en eau qui s'évapore. Nous citerons comme exemple de ces soufrières naturelles celle de Pouzzoles, près Naples, qui est la plus importante de l'Europe, et qui de temps immémorial fournit à l'industrie des quantités énormes de soufre.

Tous les procédés employés pour l'extraction et la purification du soufre sont fondés sur sa volatilité; voici la manière dont on procède: les terres sulfureuses sont entassées dans des vases d'argile d'une forme particulière; on chauffe, et le calorique opérant la fusion du soufre, toutes les impuretés se déposent, tandis que le soufre distille par une tubulure ménagée sur un des côtés du creuset; à sa sortie du vase distillatoire, le soufre se rend dans des baquets pleins d'eau où il se solidifie.

Après cette première opération, le soufre renferme encore de 6 à 10 p. 100 de matières terreuses dont on ne peut le séparer que par un nouveau travail, c'est celui de la sublimation proprement dite.

Une chaudière en fonte, munie à sa partie inférieure et latérale d'un tube de même métal, qui la met en communication avec un cylindre également en fonte, et qui, après une légère cour-

bure en S vient effleurer, par son extrémité ouverte, la paroi intérieure d'une grande chambre en maçonnerie, un foyer placé sous le cylindre, enfin une soupape établie à la partie supérieure de la chambre de condensation: tel est dans sa plus grande simplicité, l'appareil distillatoire qui fournit le soufre à un état de pureté suffisant aux usages de l'industrie et des arts.

Le soufre brut et contenant, comme nous l'avons vu, de 6 à 10 p. 100 de matières terreuses, est introduit dans la chaudière; là, au moyen de la chaleur dégagée par le foyer placé sous le cylindre, il se liquéfie, passe dans le tube de communication qui relie la chaudière au cylindre, tombe dans ce dernier où, par l'effet de la température élevée du foyer, il entre en vapeurs ; du cylindre, les vapeurs passent dans la chambre où elles se condensent sous forme de fleurs de soufre. Pour obtenir le soufre en cet état, il ne faut pas faire arriver les vapeurs en trop grande quantité, ni que la distillation soit trop longtemps prolongée, car la température de la chambre finit par s'élever assez pour liquéfier le soufre; dans ce dernier cas, on le fait passer par une petite ouverture ménagée à la partie inférieure de la chambre et du côté opposé au foyer, dans une chaudière chauffée par un fourneau indépendant, et lorsqu'il a acquis un degré de fluidité tel qu'il puisse être coulé, on l'introduit dans des moules de bois où il se solidifie.

Ce soufre porte le nom de soufre en canons.

Tels sont les moyens de purification du soufre natif dont nous devons maintenant étudier les propriétés physiques et chimiques.

Dans son plus grand état de pureté, le soufre est solide, d'un jaune citron, très-friable et insipide. Tel que le commerce le fournit, il présente une odeur légèrement sulfureuse et une saveur acide, dues à une petite quantité d'acide sulfureux qui s'est formé pendant sa préparation : « Chimiquement pur, le « soufre ne doit pas donner d'eaux de lavage présentant une « réaction acide, doit, étant imprégné d'alcool et brûlé dans une « capsule, ne pas laisser de résidu, et enfin, étant traité par l'a- « cide nitrique, doit fournir de l'acide sulfurique exempt d'ar- « senic. » (Codex.)

Suivant certains auteurs, le soufre pèse 1,99, selon d'autres 2,00 ou 2,07, ce qui lui donne une densité deux fois plus forte que celle de l'eau. Mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, un bâton de soufre pressé dans la main se brise par suite de l'inégale répartition de la chaleur dans sa masse ; le frottement lui communique une odeur sensible, *sui generis*, et l'électricité résineuse ; cristallisé, il est transparent, doué d'un pouvoir réfringent très-considérable (son indice de réfraction = 2,148) et entre deux faces parallèles d'un même cristal, il présente la réfraction double.

Fusible entre 108° et 111° (ce peu de constance dans le point de fusion du soufre provient, comme nous le verrons plus loin, du mélange dans les soufres du commerce, de soufre octaédrique, dont le point de fusion, d'après M. Brodie, est à 114°,5, du soufre prismatique qui fond à 120°, et du soufre amorphe dont la liquéfaction peut s'opérer à 100°), il présente lorsqu'il est fondu une teinte d'un jaune clair et une masse parfaitement limpide ; à 160° il devient pâteux et prend une couleur jaune brunâtre ; à 200° il est visqueux, presque solide, et offre un aspect brun foncé ; chauffé davantage, il reprend sa fluidité en conservant sa couleur ; enfin à 400° il entre en ébullition et peut être distillé.

Plusieurs particularités remarquables accompagnent la fusion et le refroidissement du soufre : ainsi, si dans du soufre en fusion on plonge la boule d'un thermomètre, on observe que de 120° à 160° la vitesse de l'échauffement croît d'une façon anormale, tandis que de 190° à 230°, au lieu de décroître, la vitesse de l'échauffement reste constante ; ce phénomène est attribué à un dégagement de calorique que le soufre contenait à l'état latent. Quant au refroidissement, M. Deville a observé un point d'arrêt entre 240° et 210° ; accélération dans le refroidissement entre 180° et 135° ; enfin de 135° au point de solidification, le refroidissement reprend une marche régulière.

Contrairement à ce qui a lieu pour les liquides, le coefficient de dilatation du soufre décroît avec l'augmentation de la température, et M. Despretz a constaté que la contraction maximum

du soufre avait lieu à 200°, c'est-à-dire au moment où il est arrivé à son maximum de couleur et d'épaississement.

La vapeur du soufre a une couleur jaune brun, et sa densité, qui varie avec la température, a été trouvée par M. Dumas pour une chaleur de 500° égale à 6,654, tandis que M. Bineau, qui l'a déterminée à 1000°, l'a trouvée égale à 2,218.

Porté au contact de l'air à une température un peu plus élevée que son point de fusion, le soufre prend feu et brûle avec une flamme bleuâtre en répandant des vapeurs d'acide sulfureux, provenant de la décomposition de l'air qui, au contact du soufre en combustion, fournit son oxygène pour former de l'acide sulfureux en même temps que des traces d'acide sulfurique ; le même phénomène se produit à plus forte raison dans l'oxygène pur, mais avec une réaction beaucoup plus vive, qui occasionne souvent la rupture des vases dans lesquels on opère, si l'on veut agir sur de trop grandes quantités de matière à la fois.

A la température ordinaire, le soufre est sans action sur l'oxygène.

Le sulfure de carbone et la benzine sont les véritables dissolvants du soufre qui se précipite sous son aspect cristallin lorsque par l'évaporation à l'air libre si la solution a été faite à froid, ou par le refroidissement si la solution a été saturée à chaud, on le sépare de ces menstrues : l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles volatiles sont aussi des dissolvants du soufre, mais à un moindre degré que le sulfure de carbone et la benzine. L'eau n'en dissout pas de traces.

Nous avons vu que la forme cristalline du soufre natif dérivait du système prismatique rectangulaire droit ; il est facile de reproduire artificiellement cette cristallisation lorsqu'on opère par voie humide, c'est-à-dire lorsqu'on soumet à une évaporation lente une solution de soufre dans l'un des liquides dont nous venons de parler ; mais si l'on opère par voie sèche, c'est-à-dire si après avoir fondu du soufre dans un creuset et avoir percé la croûte qui se forme à la surface du corps liquéfié lorsque la température commence à baisser, on fait écouler la portion non solidifiée, on trouvera l'intérieur tapissé de beaux cristaux acicu-

laires qui, au lieu d'être des octaèdres droits à base rhombe comme les cristaux obtenus par voie humide, seront des prismes obliques à base rhombe, deux formes cristallines incompatibles.

On explique ce dimorphisme du soufre par la différence de température à laquelle a lieu la cristallisation.

Je citerai les résultats obtenus par M. Mitscherlich.

Si l'on fait cristalliser du soufre dans du sulfure de carbone, on obtient, comme nous l'avons vu, des cristaux octaédriques; que l'on porte ces cristaux à une température de 106° à 107°, ils perdent leur transparence; que l'on chauffe davantage, ils entrent en fusion et ne peuvent plus former de nouveaux cristaux qu'à 111°, cristaux transparents qui sont passés à la modification prismatique oblique.



Dans l'expérience précédente, le premier effet de la chaleur sur le soufre octaédrique transparent est de le rendre opaque; ce changement d'aspect provient de la transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique; en effet, si l'on en examine un fragment au microscope, on le voit formé d'une infinité de petits prismes obliques: les mêmes phénomènes ont lieu, mais en sens inverse, pour les cristaux prismatiques obliques passant à la modification octaédrique.

En résumé, à partir d'une température de 106°, le soufre cristallise en prismes obliques, et au-dessous de cette température, sa forme réelle est l'octaèdre droit.

D'après les observations de M. Deville, le phénomène du dimorphisme se produit à des températures beaucoup plus basses lorsque le soufre est dissous; ce savant, après avoir saturé à chaud de la benzine avec du soufre, et avoir exposé la solution au refroidissement, a observé qu'entre 80° et 23°, la liqueur laisse déposer simultanément des cristaux octaédriques et des cristaux prismatiques; ces derniers deviennent opaques en produisant un léger dégagement de chaleur, et les premiers restent transparents.

Si après avoir, dans une capsule, chauffé du soufre jusqu'à 230°, on le verse dans l'eau froide, il se prend en une masse molle et brune, susceptible d'être étirée en fils très-fins, mais